

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173599

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/04  
C04B 35/495  
C04B 35/64  
H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-351050

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1998

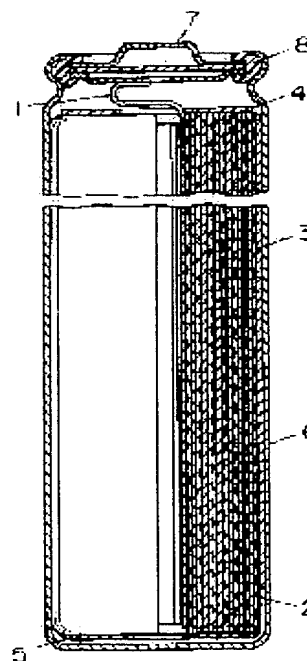
(72)Inventor : HIRATSUKA HIDEKAZU  
ARIMOTO SHINJI  
ITO KUNIO  
HASHIMOTO AKIRA  
KONO TOMOKO

## (54) MANUFACTURE OF ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a positive electrode active material for a lithium secondary battery showing excellent charging/discharging characteristics and offering a high mass-productivity.

SOLUTION: A lithium containing composite oxide expressed by  $\text{LiNi}(1-x)\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (where  $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ , and  $x=y+z$ , and M is one or more of Al, Mn, Mg, Fe, V, Ca, Ti, and Cr) is heated at a temp. below the melting point of lithium hydroxide while a mixture of  $\text{Ni}(1-x)\text{Co}_y\text{M}_z$  hydroxides and lithium hydroxide is allowed to flow continuously, followed by a dehydration process and a baking process in stationarily placed condition. Thereby a lithium-containing composite oxide exhibiting excellent charging/ discharging characteristics and an enhanced bulk density and degree of mixing can be yielded with a high mass-productivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173599

(P2000-173599A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M 4/04	A 4 G 0 3 0
C 0 4 B	35/495	4/02	C 5 H 0 0 3
	35/64	4/58	5 H 0 1 4
H 0 1 M	4/02	10/40	Z 5 H 0 2 9
	4/58	C 0 4 B 35/00	J
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-351050

(22) 出願日 平成10年12月10日 (1998. 12. 10)

(71) 出願人 000003821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 平塚 秀和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

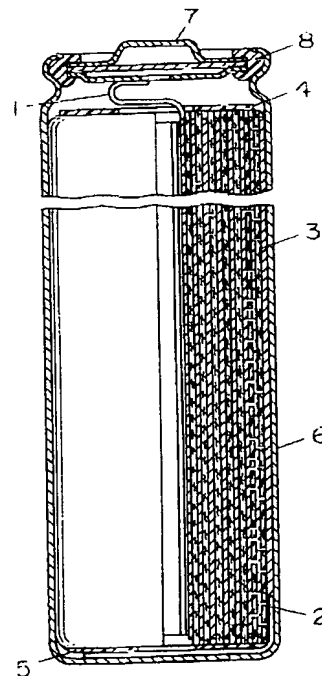
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造方法およびリチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 優れた充放電特性を示すと共に、量産性の高い、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (ただし  $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $x+y+z$  であり、MはAl, Mn, Mg, Fe, V, Ca, TiあるいはCrのうち少なくとも1種以上から成る) で表されるリチウム含有複合酸化物を、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_z$  水酸化物と水酸化リチウムの混合物を連続的に流動させながら水酸化リチウムの熔融温度以下で加熱し、脱水処理を行った後、静置して焼成することにより、嵩密度および混合度合いの向上した、優れた充放電特性を示すリチウム含有複合酸化物を、高い量産性で得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (ただし  $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $x = y + z$  であり、MはAl, Mn, Mg, Fe, V, Ca, TiあるいはCrのうち少なくとも1種以上から成る) で表されるリチウム含有複合酸化物の製造方法において、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z$  水酸化物と水酸化リチウムの混合物を連続的に流動させながら水酸化リチウムの溶融温度以下で加熱し、脱水処理を行った後、静置状態で焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 脱水処理の温度が  $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  である請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 焼成の温度が  $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  である請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかの方法で合成されたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた正極と、リチウムを吸蔵放出する材料を用いた負極と、非水電解液とを備えてなることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池における正極活物質の製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの電源として、小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まっている。リチウムイオン二次電池は、高密度、高エネルギーを有する電池として注目されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質としてコバルト酸リチウムが一般的であるが、コバルトの資源の問題や、コストの問題からこれに変わる正極活物質が望まれている。このためニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムに比べて低コスト、高容量となることから、その研究開発が盛んに行われている。しかしながら、ニッケル酸リチウムは、その合成方法によって、充放電特性が大きく異なり、大きな充放電容量を示すニッケル酸リチウムの合成は難しいとされていた。

【0003】 しかし最近、合成条件の検討において、大きな充放電容量を示すニッケル酸リチウムの合成方法が報告されている。例えば、水酸化ニッケルと水酸化リチウムを原料にニッケル酸リチウムを合成する方法（特開平5-290851号公報）、均一に焼成させるために1回目の焼成後、粉碎混合し、さらに結晶化を促進させるために2回目の焼成を行う方法（特開平9-251854号公報）などがある。

【0004】 さらに、近年では、水酸化ニッケル又は塩基性炭酸ニッケルと水酸化リチウムの混合物を、使用したリチウム化合物の溶融温度以上  $500^\circ\text{C}$  以下の温度領域で30分以上維持して、溶融したリチウム化合物を酸化ニッケル粉末中に浸透させ、更に  $650^\circ\text{C}$  以上の温度で焼成を行う方法（特開平9-156931号公報）が開示されている。この方法により、ニッケル酸リチウムを1回の焼成で安価に製造できるとしている。

【0005】 また、ニッケル酸リチウムのニッケル金属を他の金属で置換し充放電サイクルを向上させる（特開平8-222220号公報）などにより、ニッケル酸リチウムの性能をさらに向上させることが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ニッケル酸リチウムを合成する際の出発原料として用いられる水酸化ニッケルと水酸化リチウムの混合物は吸湿性に富み、凝集しやすい性質を有している。また、優れた充放電特性を示すニッケル酸リチウムを合成するためには、混合段階で原料粉体同士の均一な接触が必要なことから、微細な水酸化リチウムを出発源とするのが望ましく、混合物自身は必然的に嵩密度の低いものとなる。

【0007】 このような混合物を容器に入れ、電気炉内に静置状態でセットし、 $450 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度範囲で1回焼成によりニッケル酸リチウムを合成する場合、合成過程において原料中の結晶水の蒸発に伴い、混合物中に空隙が発生する。そのため、水酸化ニッケルと水酸化リチウムの粒子同士の接触が悪く、合成反応が不均一となり、充放電特性の低いニッケル酸リチウムが合成されるという問題があった。

【0008】 この問題を解決するために、 $300 \sim 650^\circ\text{C}$  の温度範囲において静置状態で1次焼成後、粉碎混合を行って粒子間の緻密化を図り、さらに  $700 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度範囲で2次焼成することにより、充放電特性の優れたリチウム複合酸化物を得る2回焼成法がある。しかし静置で1次焼成を始める場合、前述したように、水酸化ニッケルと水酸化リチウム混合物の嵩密度が低いいため、容器に詰められる混合物量は少ない。また、大型容器に多量の混合物を入れて焼成した場合、脱水処理に時間がかかると共に、合成反応も不均一となり好ましい電池特性が得られない。さらに、優れた性能のニッケル酸リチウムを得るための1次焼成後の粉碎混合工程が必要となるため、量産効率が低いという問題があった。

【0009】 また、水酸化ニッケル又は塩基性炭酸ニッケルと水酸化リチウムの混合物をバッチ式ロータリーキルン内に入れ、使用したリチウム化合物の溶融温度以上  $500^\circ\text{C}$  以下の温度領域で30分以上維持して、溶融したリチウム化合物を酸化ニッケル粉末中に浸透させ、更に昇温して  $650^\circ\text{C}$  以上の温度で焼成を行うことにより、1回の焼成で安価にニッケル酸リチウムを製造する

方法がある。

【0010】しかし、この方法では、たとえリチウム化合物の熔融温度以上500℃以下の温度領域に一旦維持するとしても、リチウム化合物の熔融温度以上で用いた場合、一般的にロータリーキルンの構成材料として用いられる鉄及びステンレス鋼が腐食され、長期間の使用には不向きであるという問題があった。

【0011】本発明は、このような課題を解決するもので、優れた充放電特性を示すと共に、量産性の高い、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、一般式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ただし $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $x = y + z$ であり、MはAl, Mn, Mg, Fe, V, Ca, TiあるいはCrのうち少なくとも1種以上から成る）で表されるリチウム含有複合酸化物の製造方法において、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z$ 水酸化物と水酸化リチウムの混合物を連続的に流動させながら水酸化リチウムの熔融温度以下で加熱し、脱水処理を行った後、静置状態で焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成するものである。混合物を連続的に流動させながら、水酸化リチウムの熔融温度以下で加熱することにより、混合物の結晶水の脱水処理をおこない、嵩密度および混合度合いの向上した混合物を得、次いで、静置状態で1回焼成を行うことにより、優れた充放電特性を示すリチウム含有複合酸化物を、高い量産性で得るものである。

【0013】さらに、本発明は上記方法で合成されたリチウム含有複合酸化物を用いた正極と、リチウムを吸蔵放出する材料を用いた負極と、非水電解液とを備えて成るリチウム二次電池を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ただし $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $x = y + z$ であり、MはAl, Mn, Mg, Fe, V, Ca, TiあるいはCrのうち少なくとも1種以上から成る）で表されるリチウム含有複合酸化物の製造方法において、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z$ 水酸化物と水酸化リチウムの混合物を連続的に流動させながら水酸化リチウムの熔融温度以下で加熱し、脱水処理を行った後、静置状態で焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成するものである。

【0015】この連続的に流動させながら脱水処理を行うことにより得られる効果は以下の通りである。混合物の粉体粒子を均一に加熱することができ、迅速に結晶水の蒸発を促し、脱水処理を完全に、且つ短時間に終了することができる。また、流動により粒子同士が衝突し粉碎されるため、粒子同士の接触を密にする作用を生じ、

静置状態での焼成を行う前の粉碎混合工程を省くことができる。さらに、混合物粒子中の結晶水が蒸発しながら流動、混合が同時に進行するため、嵩密度と混合度合いの向上が図れる。

【0016】ここで、連続的に流動させながら加熱する装置としては、特に限定されるものではないが、量産性を考慮すると混合物の連続供給、排出機構を備えた連続式ロータリーキルンが好ましい。このロータリーキルンを用いて脱水処理され、嵩密度と混合度合いの向上した混合物を、途中粉碎混合なしに静置状態で1回焼成することにより、従来の2回焼成法（1次焼成－粉碎混合－2次焼成を行う製造法）に比べ量産効率が約2倍に向上する。

【0017】脱水処理工程における処理温度は原料である水酸化リチウムの熔融温度（文献値は445℃であるが、条件の違いによりより低温の410～420℃で熔融を開始する場合もある）以下で加熱する必要があるが、300℃未満では、脱水を終えるのに長時間を要することから、量産効率が悪くなる。また、水酸化リチウムの熔融温度以上では、一般的にロータリーキルンの構成材料として用いられる鉄及びステンレス鋼を腐食することから、300℃～400℃で実施するのが好ましい。

【0018】一方、焼成の温度は、700℃未満ではリチウム含有複合酸化物の結晶性が低くなるため放電容量が小さくなり、900℃を越えるとリチウム含有複合酸化物のニッケル部分にリチウムが、またリチウム部分にニッケルがそれぞれ入った構造になり、結晶構造が六方晶型から岩塩型構造に変化し、放電容量が小さくなる。これらのことから、焼成温度は700℃～900℃が好ましい。

【0019】本発明は、上記方法で合成されたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた正極と、リチウムを吸蔵放出する材料を用いた負極と、非水電解液とを備えてなるリチウム二次電池である。

【0020】本発明によるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いて正極を作製する場合には、リチウム含有複合酸化物と導電材料とバインダー樹脂とに加えて、更にホルムアミドやN-メチルピロリドン等の溶媒を添加してペースト状の正極合剤を調整し、それを正極集電体に塗布し乾燥することにより作製することができる。

【0021】上述した正極活物質より形成された正極は、リチウムを吸蔵放出可能である材料、例えば炭素質材料、リチウム合金などからなる負極と、リチウム塩を溶解してなる非水電解液とを備えたリチウム二次電池を構成する場合において好ましく使用することができる。

【0022】このリチウム二次電池の負極活物質として用いられる材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子

化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。また、リチウム合金として、例えばリチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0023】電解液としては、従来と同様の非水媒体（非水溶媒またはイオン導電性ポリマー）にリチウム塩電解質を溶解または分散してなる非水電解液や固体電解質を使用することができる。例えば、非水電解液の非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピオン酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等を1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0024】非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が使用でき、このうち特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を使用することが電池の特性上好ましい。

【0025】なお、リチウム二次電池の他の構成材料、例えばセパレータ、電池缶等については、従来のリチウム電池と同様にすることができ、特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等種々の形状にすることができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する（実施例1）ニッケル-コバルト水酸化物（ $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ）で表され、水酸化ニッケルにコバルトの水酸化物を共沈したもの）と水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を、リチウムとニッケルとコバルトの原子比が1.0:0.8:0.2になるように混合した。この混合物を容積20Lのロータリーキルンに入れ、回転数2rpmで回転させながら送風10L/minの空気雰囲気下で、昇温速度5℃/minで350℃まで昇温し、5時間保持した。次に、この混合物をアルミナ製容器に入れ、10L/minで酸素を供給する酸素雰囲気中の電気炉内に静置して、昇温速度5℃/minで800℃まで昇温し、この温度に15時間保持することによりリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）を合成した。得られた化合物を粉碎、分級して電池用活物質とした。

【0027】この合成で得た化合物を活物質1とする。活物質1を用いて正極板を作製し、図1に示す構造の円筒型電池を組み立てた。この電池の構造を説明すると、ステンレス鋼製の電池ケース6内に、正極板と負極板とをセパレータを介して渦巻状に巻回した極板群3が上下に絶縁板4、5を配して収納されている。ケース6の開

口部は、安全弁を有する組立封口板7及び絶縁パッキング8により封口されている。正極板、及び負極板は、以下のようにして作製した。

【0028】リチウム含有複合酸化物100重量部に対して、導電剤のアセチレンブラックを4重量部、および結着剤のポリフッ化ビニリデン4重量部を溶解したN-メチルピロリドン溶液を加え、混練してペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔の両面に塗行し、乾燥後、圧延して、厚さ0.144mm、幅37mm、長さ250mmの正極板とした。

【0029】一方、負極はメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を使用した。このメソフェーズ黒鉛100重量部にスチレン/ブタジエンゴム3重量部を結着剤として混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液を加えて混練し、ペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗行し、乾燥後、圧延して、厚さ0.21mm、幅39mm、長さ280mmの負極板とした。

【0030】そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取りつけ、厚さ0.025mm、幅45mm、長さ740mmのポリエチレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、直径14.0mm、高さ50mmの電池ケースに収納した。

【0031】電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを20:80の体積比で混合した溶媒に1mol/Lの六フッ化リン酸リチウムを溶解したものをを用いた。この電解液を注液後、封口して実施例の電池1とした。

【0032】（比較例1）実施例1で用いたのと同様のニッケル-コバルト水酸化物（ $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ）と水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を、リチウムとニッケルとコバルトの原子比が1.0:0.8:0.2になるように混合し、アルミナ製容器に入れ、10L/minで酸素を供給する酸素雰囲気中の電気炉中に静置し、昇温速度5℃/minで800℃まで昇温した。この温度に15時間保持することによりリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）を合成した。得られた化合物を粉碎、分級して電池用活物質とした。

【0033】この活物質を用いて実施例1と同様にして正極板を作製し、実施例1に示す構造の円筒型電池を組み立てた。この電池を、比較電池1とする。

【0034】（比較例2）実施例1で用いたのと同様のニッケル-コバルト水酸化物（ $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ）と水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を、リチウムとニッケルとコバルトの原子比が1.0:0.8:0.2になるように混合し、アルミナ製容器に入れ、10L/minで酸素を供給する酸素雰囲気中の電気炉中に静置し、昇温速度5℃/minで500℃まで昇温した、この温度に7時間保持して1次焼成を行った。

【0035】取り出した1次焼成後の生成物を粉碎混合

〜950℃まで昇温し、昇温後15時間保持することによりリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )を合成した。得られた化合物2〜8を粉砕、分級して電池用活物質2〜8とした。

【0046】この活物質2〜8を用いて実施例1と同様にして正極板を作製し、実施例1と同様の構造の円筒型電池を組み立て電池2〜8とした。これら電池を実施例

1と同様の条件で充放電試験を行い、活物質の比容量および500サイクル時点での容量維持率を算出した。

【0047】表2に電池2〜8に用いた活物質の合成温度ならびに活物質比容量、容量維持率を示す。

【0048】

【表2】

	合成温度 (℃)	活物質比容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
電池2	650	165	66
電池3	700	178	75
電池4	750	183	77
電池5	800	182	82
電池6	850	180	80
電池7	900	172	71
電池8	950	147	55

【0049】表2より合成温度が700℃〜900℃の範囲において活物質の比容量が良好であることが分かった。特に合成温度が750℃〜850℃の時、電池の活物質比容量、容量維持率共に高いことから、750℃〜850℃での合成がリチウム含有複合酸化物の合成に最適と判断できる。

【0050】ここで、合成温度が700℃より低いと活物質比容量、容量維持率共に低下するのは、リチウム含有複合酸化物の結晶成長が不十分な為と思われる。また、合成温度が900℃を越えると活物質比容量、容量維持率共に著しく低下するのは、リチウム含有複合酸化物の金属部分にリチウムが、また、リチウム部分に金属が入った構造になり、結晶構造が六方晶型構造から岩塩型構造に変化し、充放電時にリチウムイオンの拡散を妨げることに起因していると思われる。

【0051】(実施例3) 実施例1で用いたのと同様のニッケルコバルト水酸化物( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ )と水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を、リチウムとニッケルとコバルトの原子比が1.0:0.8:0.2になるように混合した。この混合物を容積20Lのロータリーキルンに入れ、回転数2rpmで回転させながら送風10L/minで空気を供給する空気雰囲気下で、昇温速度5℃/minで350℃まで昇温し、5時間保持した。ここで処理された混合物を混合物1とする。

【0052】(比較例4) 実施例1で用いたのと同様の

ニッケルコバルト水酸化物( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ )と水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を、リチウムとニッケルとコバルトの原子比が1.0:0.8:0.2になるように混合し、アルミナ製容器に入れ、10L/minで空気を供給する空気雰囲気中の電気炉中に静置し、昇温速度5℃/minで350℃まで昇温し、同温度に5時間保持した。ここで処理された混合物を比較混合物1とする。

【0053】比較例4における比較混合物1の見かけ嵩密度(処理済み混合物の重量を、容器底面積×処理済み混合物の堆積高さで除して算出)と、実施例3における混合物1の見かけ嵩密度(処理済み混合物を、比較例4と同一寸法の容器に充填した時の堆積高さから同様に算出)を表3に示す。

【0054】

【表3】

	見かけ嵩密度 (g/cc)
混合物1	0.91
比較混合物1	0.51

【0055】混合物1の見かけ嵩密度は0.91g/cc、比較混合物1の見かけ嵩密度は0.51g/ccで

あった。通常の静置状態で脱水処理を行なうよりも、ロータリーキルンを用いて連続的に流動させながら脱水処理を行った方が、混合物の粒子同士の接触が密になり、嵩密度が向上することが確認された。このことから、ロータリーキルンでの脱水処理により、その後の静置状態での合成反応が均一に進行し、優れた特性のリチウム含有複合酸化物を得ることができる。

【0056】なお、本発明は出発原料として実施例で説明したニッケル-コバルト水酸化物 ( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ) に限定されるものではなく、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{M}_2$  水酸化物 (水酸化ニッケルにコバルトとMの水酸化物を共沈させたもの。MはAl、Mn、Mg、Fe、V、Ca、Ti、Crのうち少なくとも1種以上から成る) を用いても同様の効果を得ることができる。

【0057】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{M}_2$  水酸化物と水酸化リチウムの混合物を連

続的に流動させながら、水酸化リチウムの熔融温度以下で加熱することにより、混合物の結晶水の脱水処理をおこない、嵩密度および混合度合いの向上した混合物を得る。次いで、静置状態で1回焼成することにより、優れた充放電特性を示すと共に、量産性の高いリチウム含有複合酸化物を得ることができる。

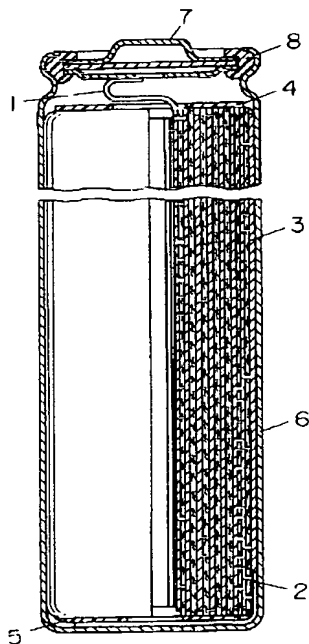
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 正極リード
- 2 負極リード
- 3 極板群
- 4, 5 絶縁板
- 6 電池ケース
- 7 封口板
- 8 絶縁パッキング

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 10/40

識別記号

FI  
C04B 35/64

(参考)

C

(72) 発明者 伊藤 邦夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 彰  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(8) 000-173599 (P2000-173599A)

(72) 発明者 河野 智子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 4G030 AA02 AA07 AA08 AA16 AA19  
AA22 AA25 AA27 AA28 AA29  
AA36 BA01 GA27 GA28  
5H003 AA01 AA08 BA00 BA01 BA03  
BB05 BD01 BD03  
5H014 AA01 BB01 BB03 HH01 HH08  
5H029 AJ02 AJ14 AK03 AL07 AL08  
AL12 AL16 AM03 AM04 AM05  
AM07 BJ02 BJ14 CJ02 CJ08  
HJ02 HJ14